

# ДВОЙНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СЛОЙ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. ПЕИН

ADVANCES IN ELECTROSCHEMISTRY AND ELECTROCHEMICAL  
ENGINEERING, VOL. 7,  
1970, PP. 1—76

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема строения двойного электрического слоя в неводных растворах кратко обсуждалась в нескольких сравнительно недавних обзорах [11, 14, 19], но подробное обобщение отсутствовало. Почти все значительные работы с безводными растворителями выполнены за последние 15 лет, за исключением хорошо известной работы Фрумкина по исследованию электрокапиллярных явлений [17], опубликованной в 1923 г. За указанный период появилось около 30 публикаций. В данной статье будет сделана попытка проанализировать эти работы, причем там, где это уместно, они будут сопоставлены с работами, касающимися смешанных водных-неводных растворов и водных растворов. Более широко эта проблема, включающая проблему нергучных электродов и электролитов в виде расплавов солей, не будет рассматриваться, так как в настоящее время эти работы не дают существенного вклада в развитие представлений о двойном слое. Термодинамическая теория двойного слоя и теория диффузной части двойного слоя повторяются не будут. Обсуждение этого вопроса и деталей экспериментальных методов можно найти в более ранних обзорах [21, 56] и оригинальных статьях.

## II. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

О первых обширных электрокапиллярных измерениях в неводных растворах сообщил Луи [28] в 1906 г., хотя некоторые измерения были выполнены и раньше. Ссылки на эти ранние работы даны Фрумкиным. Луи измерял пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой для 46 органических растворов, телей и нескольких систем со смешанными растворителями. Пограничное натяжение, как было показано, обычно ниже, чем в воде, на  $30—80$  эрг/см<sup>2</sup>. На основе этого факта часто предполагали, что неводные растворители значительно сильнее, чем вода, взаимодействуют со ртутью. Однако такое предположение не обязательно справедливо. Пограничное натяжение является мерой свободной энергии поверхности раздела фаз (для чистых растворителей), в то время как взаимодействие двух фаз зависит от *изменения* энергии, происходящего при их соприкосновении.

Это можно выразить через свободную энергию смачивания или *работу адгезии*, определяемую, согласно Дюпре, уравнением [10]

$$W_a = \gamma_{H_2O/a} + \gamma_{S/a} - \gamma_{H_2O/S} \quad (1)$$

где  $\gamma$  относится к поверхностям раздела ртути — воздух, растворитель — воздух и ртуть — растворитель соответственно. Из значений работы адгезии (табл. I) следует, что вода действительно

Таблица I

## РАБОТА АДГЕЗИИ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА РТУТИ

Вычислена по уравнению (1) при использовании значений поверхностных натяжений из работы [29] (20 °C) и порганных натяжений из работы [28] (18 °C), кроме тех случаев, где указаны другие источники поверхностного натяжения ртути принято равным 484 эрг/см<sup>2</sup>; см. Kellbell C., *Trans. Faraday Soc.*, 42, 526 (1946).

Растворитель	Поверхностное натяжение, эрг/см <sup>2</sup>	Порганное натяжение, эрг/см <sup>2</sup>	Работа адгезии, эрг/см <sup>2</sup>
Вода	72,0 (25 °C) 22,1 (25 °C)	425,4 (25 °C) 392,5	130,6 113,6
Метанол	22,8	386,9	119,9
Этанол	23,8	383,5	124,3
n-Пропанол	24,6	382,7	125,9
n-Бутанол	20,7	386,9	117,8
трет-Бутанол	27,5 <sup>a</sup>	375,0	136,5
втор-Октанол	37,6	399,0	122,6
Муравьиная кислота	27,8	392,0	119,8
Уксусная кислота	26,8	381,8	129,0
Масляная кислота	26,8	381,4	150,3
Глицерол	47,7	384,8	162,6
Глицерин	63,4	379	122
Этиловый эфир	17,0	369,6	141,5
Хлороформ	27,1	367,3	140,9
Бромистый этил	24,2	346,8	161
Иодистый этил	(24) 6	388,6 (25 °C)	153,6
Формамид	58,2	376 (20 °C) 6	144
Диметилформамид	36 <sup>b</sup>	393 ж)	120
Ацетонитрил	29,3	388,2	119,5
Ацетон	23,7	370,6 (25 °C) 3	158,4
Диметилсульфоксид	45 (25 °C) 7	373,5 (30 °C) 4	163,8
Сульфолан	53,3 (30 °C) 2)	377,0 (25 °C) 5	150,8
4-Бутилолактон	43,8 (23 °C) 5	390 ж)	120
Аммиак	26,0 (0 °C)	357,2	169,7
Анилин	42,9	363,4	158,6
Пиридин	38,0	357 (20 °C) 4	155,9
Бензол	28,9		

<sup>a</sup>) Значение для n-октанола. <sup>6</sup>) Оцененное значение. <sup>в</sup>) Данные Безуглого и Коршикова [3]. <sup>7</sup>) Из технической информации о диметилсульфоксиде (Crown Zellerbach Corporation). <sup>д</sup>) Данные Льюиса и Паровса [34].

<sup>5</sup>) Непубликованные данные Пейна. <sup>ж</sup>) Данные Корынского [33]. <sup>з</sup>) Данные Пейна [60]. <sup>и</sup>) Данные Муртаева [50]. <sup>к</sup>) Из работы [29].

сильнее взаимодействует со ртутью, чем многие органические растворители, несмотря на их более высокое пограничное натяжение. Следует отметить, что для растворителей, которые, несомненно, специфически взаимодействуют со ртутью, например ангилит (благодаря  $\pi$ -электроному взаимодействию [19]) и некоторые другие, для которых взаимодействие не столь очевидно (например, формамид), работа адгезии значительно выше, чем для воды.

Когда молекулы растворителя вытесняются с поверхности раздела фаз в результате адсорбции ионов или других частиц из раствора, изменение энергии включает не только работу адгезии, но и энергию взаимодействия вытесненных молекул с растворителем в объеме раствора. Это можно выразить через работу когезии, определяемую как

$$W_c = 2\gamma_{s/c} \quad (2)$$

Поскольку адсорбированные молекулы растворителя уже могут взаимодействовать с растворителем (в объеме) с одной стороны, работа вытеснения их будет приблизительно равна

$$W_d = \frac{1}{2} W_c - W_a. \quad (3)$$

Комбинация уравнений (1) — (3) дает

$$W_d = \gamma_{ng/s} - \gamma_{ng/c} \quad (4)$$

Таким образом, хотя низкое пограничное натяжение не обязательно отвечает сильному взаимодействию растворителя с металлом, это, тем не менее, означает, что растворитель будет труднее удаляться. Поэтому пограничное натяжение, а не работа адгезии, является более подходящим параметром, который следует использовать для оценки влияния адсорбции растворителя на адсорбцию ионов и других частиц. Поскольку вода, очевидно, замещается легче, чем все другие растворители, перечисленные в табл. 1, адсорбция из водных растворов должна происходить сильнее, что, как правило, фактически и имеет место. Однако все еще остается открытым вопрос о том, в какой степени это обусловлено различиями в энергии сольватации, а не конкурирующей адсорбцией растворителя. Предполагают, что в растворителях, подобных диметилсульфоксиду и сульфолану, в которых сильно адсорбируются анионы, несмотря на сильную адсорбцию самих растворителей, сольватация имеет большое значение.

Емкость внутренней области двойного слоя сильно зависит от растворителя, но соотношения, явно выражающего связь между емкостью и физическими свойствами растворителя, нет. Отсутствие пропорциональности между емкостью и макроскопической диэлектрической постоянной установлено много лет назад

Фрумкин [17] и в дальнейшем полностью подтвердилось. Это и не удивительно, так как нельзя ожидать, что свойства растворителя, характерные для объема, останутся неизменными и в адсорбированном слое. Фактор, на который мало обращали внимания, — это влияние растворителя на среднюю толщину внутренней области двойного слоя, которая будет зависеть частично от молекулярного веса, структуры и ориентации адсорбированных молекул растворителя. Толщина фактически может изменяться значительно сильнее, чем диэлектрическая постоянная, особенно для сходных растворителей, высокочастотные диэлектрические постоянные которых существенно не различаются. Вопрос о корреляции емкости с размером молекулы растворителя, а не с макроскопической диэлектрической постоянной обсуждается в разд. III со специальной ссылкой на ряд алифатических амидов в качестве растворителей.

Одна из наиболее интересных особенностей двойного электрического слоя в неводных растворах — наличие «горбов» (максимумов) на кривых емкости для многих растворителей и возможная связь с горбом, найденным на кривых емкости для водных растворов. Современные представления, согласно теории, развитой Ваттсом-Тобином [74], а также Макдональдсом и Барлоу [36], состоят в том, что горбы имеют общее происхождение как результат переориентации под действием поля диполей адсорбированного растворителя. Однако остается ряд существенных несоответствий между теорией и экспериментом. Наиболее важное из них — это отсутствие экспериментального подтверждения предпочтительной ориентации диполей на незаряженном электроде, которую предсказывает теория. Далее проблема усложняется в связи с недавним открытием [70] систем, в которых на кривых емкости имеется два горба. Такие системы полностью еще не исследованы.

### III. ОБЩИЙ ОБЗОР СПЕЦИФИЧЕСКИХ ТИПОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

#### А. Спирты

1. Метанол. Об электрокапиллярных измерениях в безводном метаноле сообщал Гун [28]. Было измерено погриничное натяжение для чистого растворителя, а также для смесей с анилином и хлороформом, не содержащих электролита. Значение  $\gamma$ , сообщенное для чистого метанола при  $18^\circ\text{C}$ , составляет  $392,5 \text{ эрг/см}^2$ , тогда как для воды оно равно  $426,6 \text{ эрг/см}^2$ . Согласно табл. I, адгезия метанола на незаряженном ртутом электроде несколько слабее, чем воды. Однако когезия метанола также слабее, так что для его удаления с электрода требуется большая работа. Добавка и анилина, и хлороформа к метанолу

приводит к снижению пограничного натяжения, что указывает на преимущественную адсорбцию этих растворителей.

О первых систематических электрокапиллярных измерениях в метанольных растворах сообщил Фрумкин [17] в 1923 г. Электрокапиллярные кривые для растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,1 и 1 M),  $\text{NaBr}$  (1 M) и  $\text{NaI}$  (1 M), приведенные на рис. 1, указывают на специфическую адсорбцию анионов, убывающую в той же последовательности, что и в водных растворах, т. е.  $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ . Однако в метаноле адсорбция, по-видимому, несколько слабее, судя по менее заметному снижению пограничного натяжения, хотя это частично может быть обусловлено более низкими активностями электролитов в метаноле. Сдвиг максимума электрокапиллярной кривой в сторону отрицательных потенциалов, обусловленный адсорбцией анионов, примерно один и тот же для метанольных и водных растворов одинаковой концентрации.

В литературе существует некоторое разногласие относительно специфической адсорбции хлорид-ионов. Согласно Парсонсу и Девенегену [62], специфическая адсорбция хлорид-ионов из 1 M

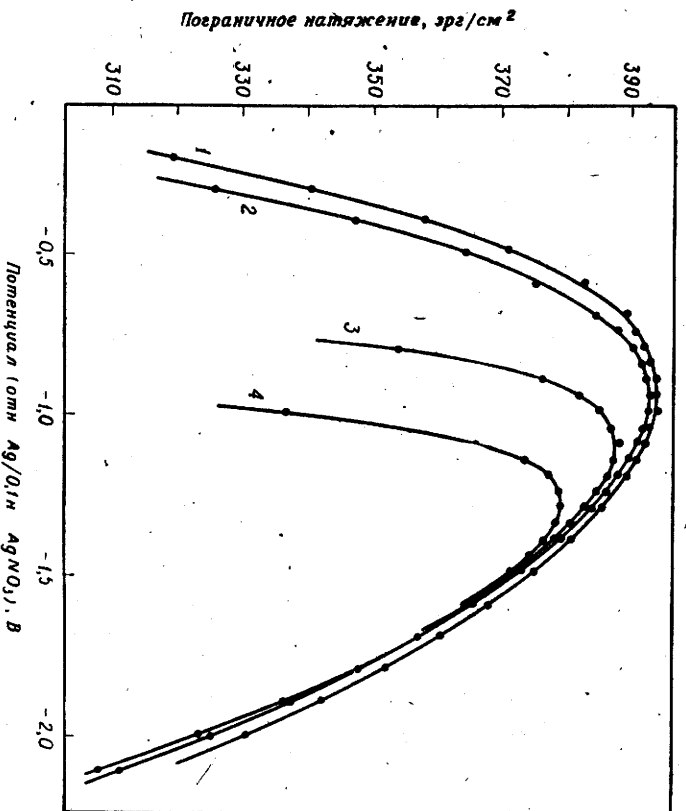


Рис. 1. Электрокапиллярные кривые в метаноле при 8°C (по данным Фрумкина [17]).  
1 — 0,1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 2 — 1M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 3 — 1M  $\text{NaBr}$ ; 4 — 1M  $\text{NaI}$ .

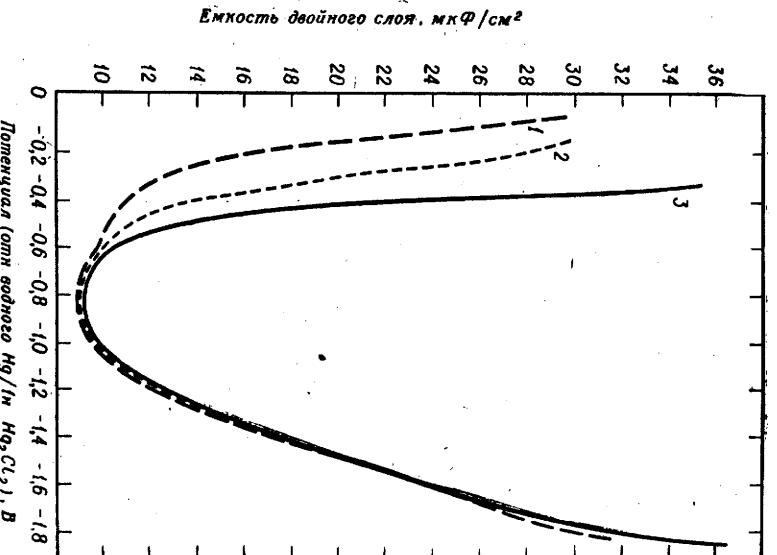


Рис. 2. Кривые дифференциальной емкости для 0,1 М растворов в метаноле при 25 °С [23].  
1 -  $\text{NH}_4\text{F}$ ; 2 -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ; 3 -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

раствора  $\text{HCl}$  происходит на отрицательно заряженном электроде, в то время как в водных растворах при тех же условиях анион отталкивается, как и требуется по теории диффузной части двойного слоя для неадсорбируемого электролита. Эти результаты, очевидно, подтверждают измерения емкости Муссы, Саммура и Гэли [49] для растворов  $\text{HCl}$ . Однако избыточные поверхностные концентрации ионов, полученные этими авторами, были вычислены из емкостных данных с использованием константы интерпретирования из работы Парсона и Девенетена по электрокапиллярности и поэтому не являются независимыми. Корректность результатов электрокапиллярных измерений была поставлена под сомнение Грэмом [23], который с помощью измерений емкости в растворах солей аммония (рис. 2) показал, что анионы не влияют на емкость при отрицательных потенциалах,

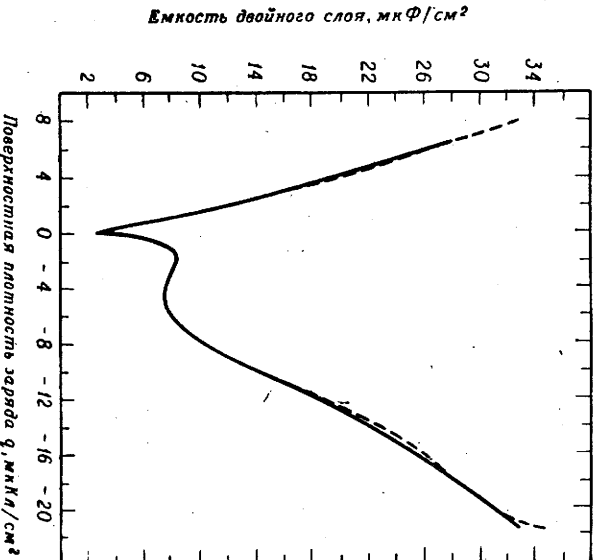


Рис. 3. Кривые дифференциальной емкости для 0,001 М раствора КФ в метаноле при 25°C [23].

Пунктирная линия относится к значениям, вычисленным на основе теории диффузного слоя с использованием данных, полученных для 0,56 М КФ.

и отсюда сделал вывод, что в этой области специфическая адсорбция анионов не должна происходить. Этот вывод, по-видимому, подтверждают результаты недавних измерений Гарниша и Парсона [20], которые не нашли значительных различий емкости в 1 М растворах КФ и КІ при потенциалах отрицательнее  $-1,0$  В (водный НКЭ). Более ранние сообщения Минца и Ястребской [43] о возрастании емкости при переходе от 0,1 М КСІ к 0,1 М КФ не подтвердились.

Согласно Грэму [23], зависимость емкости от концентрации в метанольных растворах КФ соответствует поведению, предсказываемому теорией диффузной части двойного слоя для неадсорбируемого электролита в широкой области концентраций (0,001—0,66 М). Найденное согласие с теорией действительно было лучше в метанольных, чем в водных растворах (рис. 3). С другой стороны, Минц и Ястребска [44] сообщали о сильной зависимости емкости от концентрации в катодной области для растворов КФ (0,05—0,5 М), которую нельзя объяснить на основе теории диффузной части двойного слоя и которая предполагает сильную специфическую адсорбцию ионов  $K^+$ . Однако различия между растворами КСІ и КФ одинаковой концентрации,

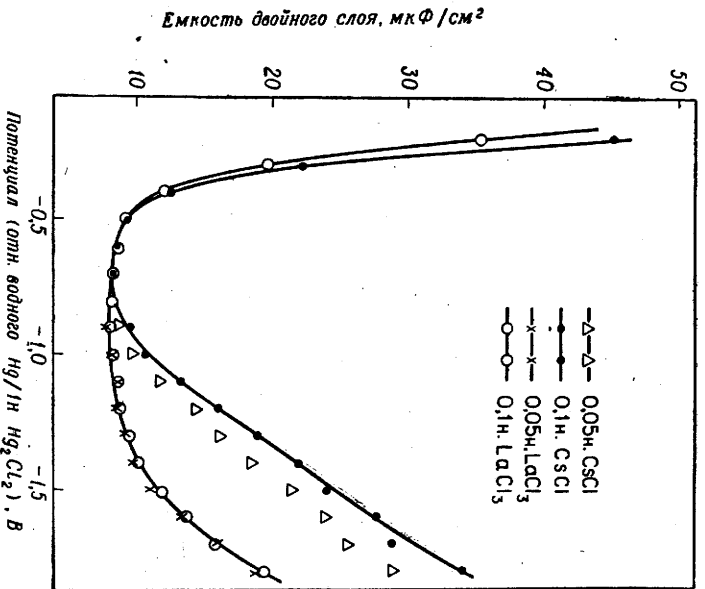


Рис. 4. Кривые дифференциальной емкости для растворов  $\text{CsCl}$  и  $\text{LaCl}_3$  в метаноле при  $25^\circ\text{C}$  [39].

отмеченные выше [43], вызывают некоторое сомнение в надежности измерений.

Хотя мало оснований для того, чтобы высказать предположение об общей специфической адсорбции катионов из метанола, несомненно, что ионы  $\text{Cs}^+$  специфически адсорбируются ввиду резкого увеличения емкости и ее сильной зависимости от концентрации в катодной области [39] (рис. 4). Это противоположно поведению растворов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{LaCl}_3$ , в которых емкость много ниже и почти не зависит от концентрации [39, 44]. Как и в водных растворах (кроме формамидных растворов), емкость в ряду щелочных металлов возрастает в порядке  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ , который противоположен порядку возрастания ионного радиуса. Минц и Брзостовска [39] попытались провести корреляцию между таким эффектом и «поляризующей способностью» иона (отношением заряда иона к квадрату радиуса) и влиянием этого на сжатие и электрострикцию растворителя во внутреннем слое. Однако эти эффекты должны быть сильнее выражены (и отсюда емкость должна быть больше) для



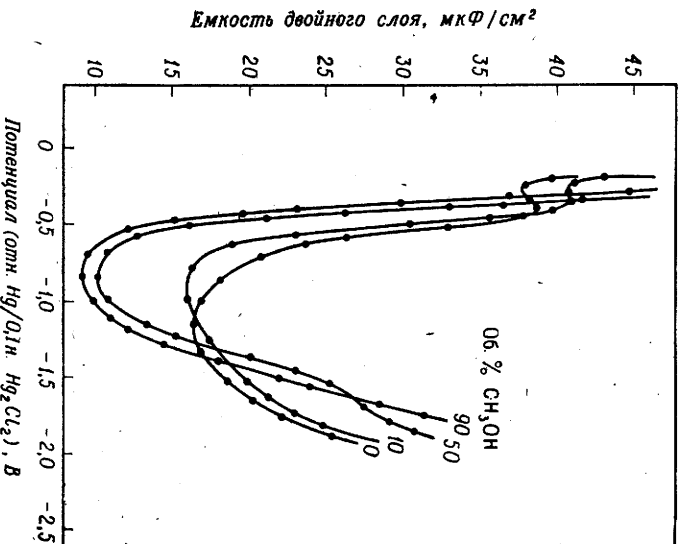
многочargedных ионов малого радиуса, но в действительности наблюдается обратная картина. Следовательно, низкие значения емкости, найденные для катионов малого радиуса, вероятно, обусловлены эффектом более сильной первичной сольватации, благодаря которой эффективный радиус увеличивается. Хотя  $\text{Cs}^+$ , по-видимому, специфически адсорбирован, едва ли специфическая адсорбция может объяснить наблюдаемые различия между катионами других щелочных металлов.

В связи с резким ростом емкости в катодной области (рис. 2) высказано предположение о специфической адсорбции ионов  $\text{NH}_4^+$  из метанола. Зависимость емкости от концентрации в растворах  $\text{NH}_4^+$  не определяли. Однако электрокапиллярные измерения Фрумкина [17] показывают сильное снижение с концентрацией пограничного натяжения в растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при крайне отрицательных потенциалах. Муртазев и Абрамов [51] сообщали о существенно возросшей поверхностной активности алкиламещенных ионов аммония в метаноле (по сравнению с водными растворами), основываясь на результатах электрокапиллярных измерений в растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{HCl}$ .

Метанол сильно адсорбируется из водных растворов, вызывая соответствующий сдвиг в сторону положительных потенциалов максимума электрокапиллярной кривой, что видно из данных по влиянию малых количеств добавленного метанола на электрокапиллярные и емкостные кривые для водных растворов [42, 48, 62, 63]. Максимум электрокапиллярной кривой в чистом метаноле сдвигается в сторону положительных потенциалов приблизительно на 0,13 В [23], что позволяет предположить преимущественную ориентацию диполя метанола положительным концом к металлу (положительная ориентация). Однако Гарниш и Парсонс [20] недавно получили доказательство, основанное на зависимости потенциала максимума электрокапиллярной кривой от температуры, что преимущественной является противоположная ориентация. Избирательная адсорбция метанола из водных растворов происходит одинаково на границах раздела фаз воздух—раствор и ртуть—раствор, как показали Парсонс и Де-Венетен [62]. Следовательно, основной вклад в энергию адсорбции, по-видимому, дает эффект «выжимания» воды, а не специфическое взаимодействие со ртутью. При достаточно катодных потенциалах на частично происходящее замещение метанола водой указывает сближение электрокапиллярных кривых и появление широкого пика десорбции на кривой емкости (рис. 5).

Единственными измерениями емкости, выполненными в смесях метанола с неводным растворителем, вероятно, являются измерения Минца и Брзостовской [49] для 0,1 М  $\text{LiCl}$  в смесях метанол—диметилформамид. Добавка диметилформамида к ме-

Рис. 5. Кривые дифференциальной емкости для 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в смесях метанола и воды при 25 °С [63].



танолу повышает емкость в анодной области и понижает ее в катодной. Понижение емкости в присутствии диметилформамида, очевидно, обусловлено увеличением толщины внутренней области двойного слоя.

Грэм [23] отмечал близкую к линейной корреляцию между емкостью плотной части двойного слоя в метаноле и воде (9,2 и 17,2 мкФ/см<sup>2</sup>

соответственно в катодном минимуме) и макроскопическими диэлектрическими постоянными этих растворителей. Вследствие такой корреляции была распространена Минном, Ястремской и Бразостовской [46] на этанол и другие растворители. Однако ранее Фрумкин [17] пришел к противоположному заключению, правильность которого была со временем доказана. Отсутствие максимума емкости также обсуждалось Грэмом [23]. Вследствие внешнего сходства кривых емкости для  $\text{KF}$  в метаноле при 25 °С и  $\text{NaF}$  в воде при 88 °С предположили [36], что горб в метаноле мог стать незаметным из-за высокой температуры (относительно точки замерзания растворителя: -98 °С). Однако измерения в растворах метанола при -30 °С [63] не подтвердили этого предположения. Резко выраженный (независимый от температуры) изгиб появляется на анодной ветви кривой в нитратных растворах (рис. 6); начало его можно видеть на кривых Грэма на рис. 2\*. Связь его с горбом емкости на кривых в воде и других растворителях не была установлена.

\* Это наблюдение подтверждается недавними измерениями В. Ф. Иванова и др. [Электрохимия, 4, 851 (1968)] для растворов  $\text{CaCl}_2$  в метаноле и этаноле.

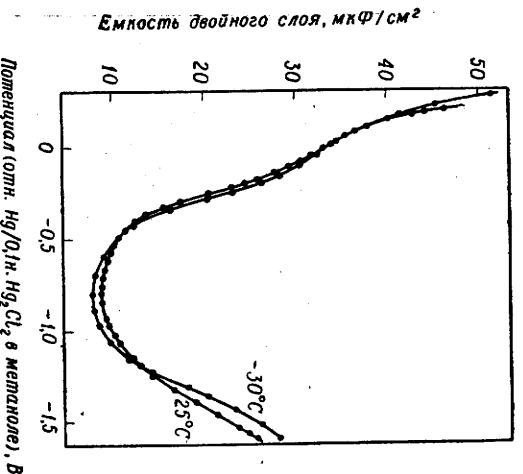


Рис. 6. Температурная зависимость емкости для 0,1 М раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в метаноле [63].

Недавно сообщили о подобных эффектах, наблюдаемых в растворах диметилформамида и ацетонитрила [67]. Кроме того, не объяснен изгиб на катодной ветви, который виден на кривых емкости в метанольных растворах во всех опубликованных работах. Расположение этого изгиба позволяет предположить адсорбцию остаточных следов воды,

хотя и трудно объяснить воспроизводимость этого эффекта в работах разных исследователей. Изгиб сопровождается небольшим увеличением сопротивления (в схеме последовательно соединенных емкости и сопротивления), но не постоянного тока, что находится в соответствии с процессом адсорбции примесей из раствора, контролируемым диффузией или стадией самой адсорбции. Понижение температуры увеличивает изгиб и еще больше повышает сопротивление, как и следовало ожидать, если объяснение, предусматривающее адсорбцию воды, правильно [63].

Температурный коэффициент емкости в минимуме мал и положителен в метаноле ( $0,016 \text{ мкФ/см}^2/\text{град}$  [63]), в то время как в воде он значительно больше и отрицателен ( $-0,075 \text{ мкФ/см}^2/\text{град}$  [30]). Следовательно, поведение водных растворов качественно согласуется с температурной зависимостью макроскопической диэлектрической постоянной, а поведение метанольных — нет. Температурный коэффициент пограничного натяжения в метаноле, вычисленный из данных работы [62] для разбавленных растворов  $\text{HCl}$ , составляет  $-0,07 \text{ эрг/см}^2/\text{град}$  в максимуме электрокапиллярной кривой в сравнении с  $-0,17 \text{ эрг/см}^2/\text{град}$  для воды [30]. Это равно избыточной поверхностной энтропии (с обратным знаком), если концентрационной зависимостью у можно пренебречь, что вполне разумно при этих условиях. Указанные значения почти идентичны со значениями  $-0,09$  и  $-0,16 \text{ эрг/см}^2/\text{град}$ , вычисленными по опубликованным данным [29] для границ раздела фаз метанол — воздух и вода — воздух, и подтверждают отсутствие сильного специфического взаимодействия с поверхностью ртути.

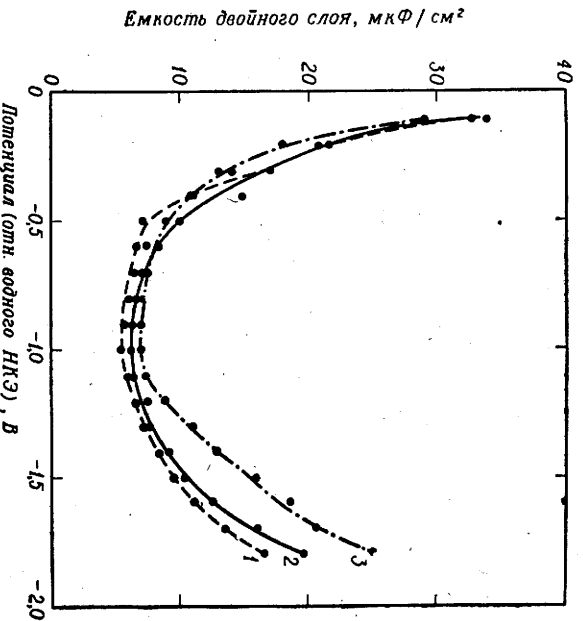


Рис. 7. Кривые дифференциальной емкости для растворов КСl в метаноле при 25 °С [44].

1 — 0,05 М; 2 — 0,1 М; 3 — насыщенный.

Адсорбция иодид-ионов и тиомочевины из метанольных растворов была обстоятельно изучена Гарнишем и Парсономс в работе [20], которая более подробно описана в разд. IV.

**2. Этанол.** Пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой в безводном этаноле равно 386,9 эрг/см<sup>2</sup> [28]. Это примерно на 6 эрг/см<sup>2</sup> ниже, чем значение для метанола, причем бо́льшая часть этого значения связана с повышенной работой адгезии (табл. I). Фрумкин [17] получил электрокапиллярные кривые в растворах  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (0,1 М),  $\text{NaI}$  (1 М) и  $\text{LiCl}$  (1 М) при 10 °С, которые указывали на специфическую адсорбцию ионов  $\text{Cl}^-$  и  $\text{I}^-$ . Снижение пограничного натяжения вследствие специфической адсорбции анионов несколько меньше, чем в метаноле, по-видимому, из-за их более слабой адсорбции, что согласуется с более сильной адсорбцией этанола.

Из смесей этанол — вода обычно происходит преимущественная адсорбция этанола, но при достаточно отрицательных потенциалах начинает преимущественно адсорбироваться вода. Измерения Фрумкина для 1 М раствора  $\text{LiCl}$  в этаноле, содержащем 20% (по объему) воды, показывают уменьшение пограничного натяжения на 7,3 эрг/см<sup>2</sup> (при —1,9 В относительно каломельного электрода в том же растворе) по сравнению с

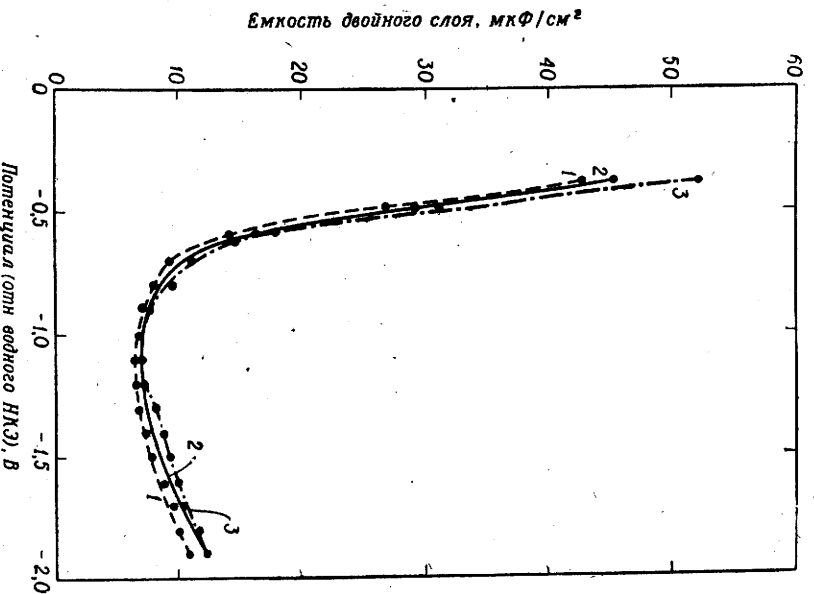


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости для растворов LiCl в метаноле при 25°C [44].

1—0,05 М; 2—0,1 М; 3—0,5 М.

безводным раствором этанола. Это подтвердили Окрент [54] (0,2 М растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), а также Фрумкин и сотр. [38] (насыщенные растворы NaCl и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Кроме того, было замечено хорошее совпадение значений избыточной поверхностной концентрации этанола, адсорбированного из водных растворов на границах раздела фаз раствор — воздух и раствор — ртуть.

Адсорбцию стеариновой, олеиновой и элаидиновой кислот из растворов этанола изучал Корчинский [32]. Избыточные поверхностные концентрации были вычислены из электрокапиллярных кривых для концентраций кислоты 0,002—0,5 М в 0,2 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Адсорбция происходит во всей изученной области потенциализации (от 0,2 до -1,2 В относительно этанольного каломельного электрода) и возрастает в следующей последователь-

ности: стеариновая кислота  $\angle$  олеиновая кислота  $\angle$  элаидиновая кислота. При положительных потенциалах адсорбция ненасыщенных стереоизомеров — олеиновой и элаидиновой кислот — сильнее, чем адсорбция стеариновой кислоты. Это было приписано взаимодействию  $\pi$ -электрона двойной связи с ртутью.

Единственные опубликованные данные по измерению емкости в растворах этанола — это данные Минца и Ястрзевской [44] для растворов KF (0,05; 0,1 M и насыщенного) и LiCl (0,05; 0,1 и 0,5 M), показанные на рис. 7 и 8. Минимальная емкость составляет 6,8 мкФ/см<sup>2</sup> в 0,1 M LiCl. Однако при более отрицательных потенциалах емкость в растворах KF выше, чем в растворах LiCl. В этой области емкость также сильно зависит от концентрации в растворах KF в отличие от растворов LiCl. Тогда, согласно данным Минца и Ястрзевской, ион K<sup>+</sup>, по-видимому, специфически адсорбируется и из этанола, и из метанола (но см. результаты Грама для KF в метаноле [23]). Удивительной особенностью кривых на рис. 8 является действительное отсутствие концентрационной зависимости на анодной ветви, что распространяется также на кривые в метаноле, приведенные в работе [44]. Из результатов электрокапиллярных измерений, несомненно, следует, что ион Cl<sup>-</sup> специфически адсорбируется из обоих растворителей; следовательно, должна иметь место сильная концентрационная зависимость. Эти результаты, кажется, не совпадают с более поздними измерениями тех же авторов [45] для растворов CsCl в метаноле, для которых найдена ожидаемая концентрационная зависимость.

3. **Спирты, отличающиеся от метанола и этанола.** Было несколько сообщений об измерениях с более высокими алифатическими спиртами. Гун [28] измерил пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой для некоторых спиртов. В ряду первичных спиртов пограничное натяжение уменьшается с 392,5 эрг/см<sup>2</sup> для метанола до 381,8 эрг/см<sup>2</sup> для *n*-амилового спирта при соответствующем увеличении работы адгезии (табл. 1). Для структурных изомеров пограничное натяжение возрастает, а работа адгезии уменьшается в следующей последовательности: первичный, вторичный, третичный. Это может быть обусловлено тем, что молекула, подобная третьему бутанолу, занимает бо́льшую площадь на электроде, чем нормальный бутанол, так что на единицу площади поверхности приходится меньше молекул, взаимодействующих с электродом. На основе электрокапиллярных измерений в растворах LiCl в смесях *n*-пропанол — вода и *n*-бутанол — вода Окрент [54] показал, что спирты преимущественно адсорбируются вблизи максимума электрокапиллярной кривой, в то время как при сильной катодной поляризации имеются небольшие избыточные поверхностная концентрация воды. Адсорбция спирта на незагрязненном

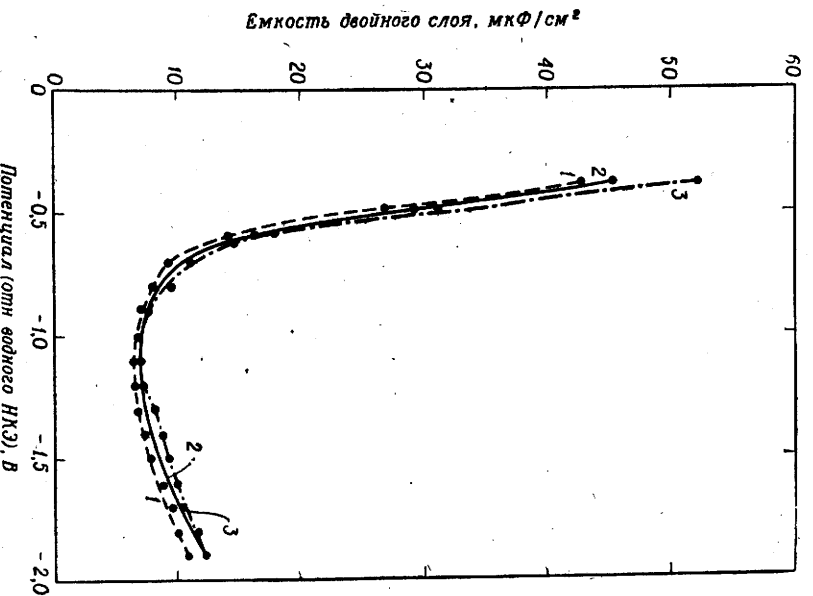


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости для растворов  $\text{LiCl}$  в метаноле при  $25^\circ\text{C}$  [44].  
 1 — 0,05 М; 2 — 0,1 М; 3 — 0,5 М.

безводным раствором этанола. Это подтвердили Окрент [54] (0,2 М растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), а также Фрумкин и сотр. [38] (насыщенные растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Кроме того, было замечено хорошее совпадение значений избыточной поверхностной концентрации этанола, адсорбированного из водных растворов на границах раздела фаз раствор — воздух и раствор — ртуть.

Адсорбцию стеариновой, олеиновой и элаидиновой кислот из растворов этанола изучал Корчинский [32]. Избыточные поверхностные концентрации были вычислены из электрокапиллярных кривых для концентраций кислоты 0,002—0,5 М в 0,2 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Адсорбция происходит во всей изученной области потенциализации (от 0,2 до -1,2 В относительно этанольного каломельного электрода) и возрастает в следующей последователь-

ности: стеариновая кислота  $<$  олеиновая кислота  $<$  элаидиновая кислота. При положительных потенциалах адсорбция ненасыщенных стереоизомеров — олеиновой и элаидиновой кислот — сильнее, чем адсорбция стеариновой кислоты. Это было приписано взаимодействию  $\pi$ -электрона двойной связи с ртутью.

Единственные опубликованные данные по измерению емкости в растворах этанола — это данные Минца и Ястрзевской [44] для растворов  $KF$  (0,05; 0,1 M и насыщенного) и  $LiCl$  (0,05; 0,1 и 0,5 M), показанные на рис. 7 и 8. Минимальная емкость составляет 6,8 мкФ/см<sup>2</sup> в 0,1 M  $LiCl$ . Однако при более отрицательных потенциалах емкость в растворах  $KF$  выше, чем в растворах  $LiCl$ . В этой области емкость также сильно зависит от концентрации в растворах  $KF$  в отличие от растворов  $LiCl$ . Тогда, согласно данным Минца и Ястрзевской, ион  $K^+$ , по-видимому, специфически адсорбируется и из этанола, и из метанола (но см. результаты Грама для  $KF$  в метаноле [23]). Удивительной особенностью кривых на рис. 8 является действительное отсутствие концентрационной зависимости на анодной ветви, что распространяется также на кривые в метаноле, приведенные в работе [44]. Из результатов электрокапиллярных измерений, несомненно, следует, что ион  $Cl^-$  специфически адсорбируется из обоих растворителей; следовательно, должна иметь место сильная концентрационная зависимость. Эти результаты, кажется, не совпадают с более поздними измерениями тех же авторов [45] для растворов  $CsCl$  в метаноле, для которых найдена ожидаемая концентрационная зависимость.

3. **Спирты, отличающиеся от метанола и этанола.** Было насколько сообщений об измерениях с более высокими алифатическими спиртами. Гуй [28] измерил пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой для некоторых спиртов. В ряду первичных спиртов пограничное натяжение уменьшается с 392,5 эрг/см<sup>2</sup> для метанола до 381,8 эрг/см<sup>2</sup> для *n*-амилового спирта при соответствующем увеличении работы адгезии (табл. 1). Для структурных изомеров пограничное натяжение возрастает, а работа адгезии уменьшается в следующей последовательности: первичный, вторичный, третичный. Это может быть обусловлено тем, что молекула, подобная третьему бутанолу, занимает большую площадь на электроде, чем нормальный бутанол, так что на единицу площади поверхности приходится меньше молекул, взаимодействующих с электродом. На основе электрокапиллярных измерений в растворах  $LiCl$  в смесях *n*-пропанол — вода и *n*-бутанол — вода Окренг [54] показал, что спирты преимущественно адсорбируются вблизи максимума электрокапиллярной кривой, в то время как при сильной катодной поляризации имеется небольшая избыточная поверхностная концентрация воды. Адсорбция спирта на незагрязненном



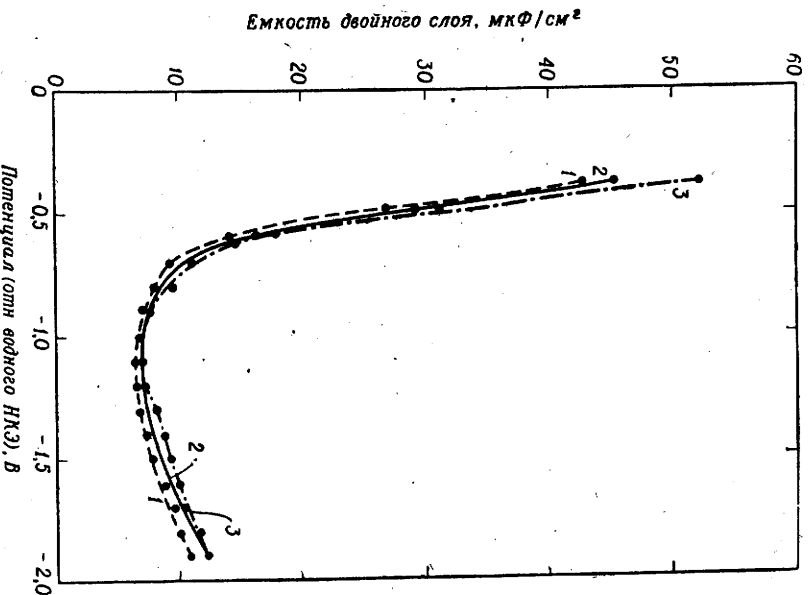


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости для растворов  $\text{LiCl}$  в метаноле при  $25^\circ\text{C}$  [44].  
 1 —  $0,05\text{ M}$ ; 2 —  $0,1\text{ M}$ ; 3 —  $0,5\text{ M}$ .

безводным раствором этанола. Это подтвердили Окрент [54] ( $0,2\text{ M}$  растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), а также Фрумкин и сотр. [38] (насыщенные растворы  $\text{NaCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Кроме того, было замечено хорошее совпадение значений избыточной поверхностной концентрации этанола, адсорбированного из водных растворов на границах раздела фаз раствор — воздух и раствор — ртуть.

Адсорбцию стеариновой, олеиновой и элаидиновой кислот из растворов этанола изучал Корчинский [32]. Избыточные поверхностные концентрации были вычислены из электрокапиллярных кривых для концентраций кислот  $0,002$ – $0,5\text{ M}$  в  $0,2\text{ M}$  растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Адсорбция происходит во всей изученной области потенциализации (от  $0,2$  до  $-1,2\text{ В}$  относительно этанольного каломельного электрода) и возрастает в следующей последователь-

ности: стеариновая кислота  $<$  олеиновая кислота  $<$  элаидиновая кислота. При положительных потенциалах адсорбция ненасыщенных стереоизомеров — олеиновой и элаидиновой кислот — сильнее, чем адсорбция стеариновой кислоты. Это было приписано взаимодействию  $\pi$ -электрона двойной связи с ртутью.

Единственные опубликованные данные по измерению емкости в растворах этанола — это данные Минца и Ястрзевской [44] для растворов KF (0,05, 0,1 M и насыщенного) и LiCl (0,05, 0,1 и 0,5 M), показанные на рис. 7 и 8. Минимальная емкость составляет 6,8 мкФ/см<sup>2</sup> в 0,1 M LiCl. Однако при более отрицательных потенциалах емкость в растворах KF выше, чем в растворах LiCl. В этой области емкость также сильно зависит от концентрации в растворах KF в отличие от растворов LiCl. Тогда, согласно данным Минца и Ястрзевской, ион K<sup>+</sup>, по-видимому, специфически адсорбируется и из этанола, и из метанола (но см. результаты Грэма для KF в метаноле [23]). Удивительной особенностью кривых на рис. 8 является действительное отсутствие концентрацииной зависимости на анодной ветви, что распространяется также на кривые в метаноле, приведенные в работе [44]. Из результатов электрокапиллярных измерений, несомненно, следует, что ион Cl<sup>-</sup> специфически адсорбируется из обоих растворителей; следовательно, должна иметь место сильная концентрационная зависимость. Эти результаты, кажется, не совпадают с более поздними измерениями тех же авторов [45] для растворов CsCl в метаноле, для которых найдена ожидаемая концентрационная зависимость.

3. **Спирты, отличающиеся от метанола и этанола.** Было несколько сообщений об измерениях с более высокими алифатическими спиртами. Гуи [28] измерил пограничное натяжение в максимуме электрокапиллярной кривой для некоторых спиртов. В ряду первичных спиртов пограничное натяжение уменьшается с 392,5 эрг/см<sup>2</sup> для метанола до 381,8 эрг/см<sup>2</sup> для *n*-амилового спирта при соответствующем увеличении работы адгезии (табл. 1). Для структурных изомеров пограничное натяжение возрастает, а работа адгезии уменьшается в следующей последовательности: первичный, вторичный, третичный. Это может быть обусловлено тем, что молекула, подобная третичному бутанолу, занимает большую площадь на электроде, чем нормальный бутанол, так что на единицу площади поверхности приходится меньше молекул, взаимодействующих с электродом. На основе электрокапиллярных измерений в растворах LiCl в смесях *n*-пропанол — вода и *n*-бутанол — вода Окрент [54] показал, что спирты преимущественно адсорбируются вблизи максимума электрокапиллярной кривой, в то время как при сильной катодной поляризации имеется небольшая избыточная поверхностная концентрация воды. Адсорбция спирта на незаряженном

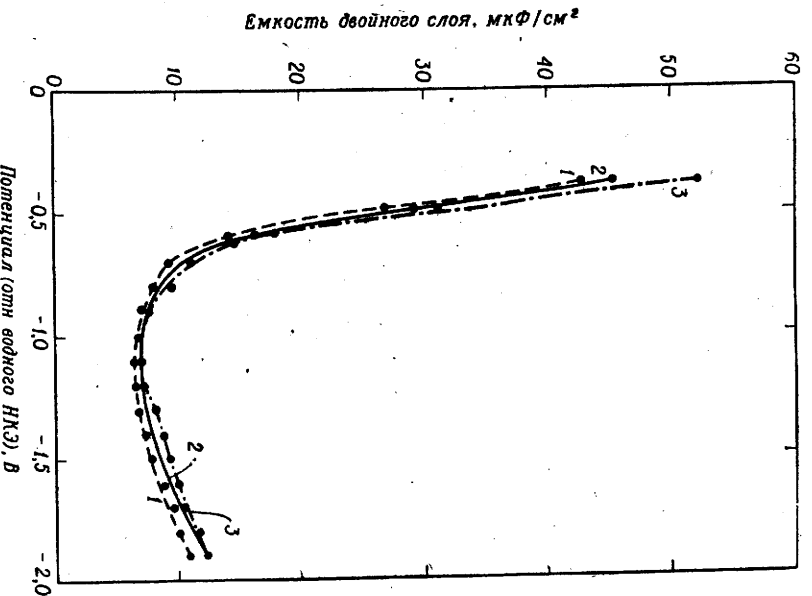


Рис. 8. Кривые дифференциальной емкости для растворов LiCl в метаноле при 25 °С [44].  
1 — 0,05 М; 2 — 0,1 М; 3 — 0,5 М.

бесводным раствором этанола. Это подтвердили Окрент [54] (0,2 М растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), а также Фрумкин и сопр. [38] (насыщенные растворы NaCl и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Кроме того, было замечено хорошее совпадение значений избыточной поверхностной концентрации этанола, адсорбированного из водных растворов на графитах раздела фаз раствор — воздух и раствор — ртуть.

Адсорбцию стеариновой, олеиновой и элаидиновой кислот из растворов этанола изучал Корчинский [32]. Избыточные поверхностные концентрации были вычислены из электрокапиллярных кривых для концентраций кислоты 0,002—0,5 М в 0,2 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Адсорбция происходит во всей изученной области потенциализации (от 0,2 до -1,2 В относительно этанольного каломельного электрода) и возрастает в следующей последователь-

ности: стеариновая кислота < олеиновая кислота < вая кислота. При положительных потенциалах ненасыщенных стереоизомеров — олеиновой и элаидиновых кислот — сильнее, чем адсорбция стеариновой кислоты. Этого из присписано взаимодействию π-электрона двойной связи с силь-

Единственные опубликованные данные по измерению кисти в растворах этанола — это данные Минца и Яковлева [44] для растворов KF (0,05; 0,1 M и насыщенного) и LiCl (0,1 и 0,5 M), показанные на рис. 7 и 8. Минимальная составляет 6,8 мкФ/см<sup>2</sup> в 0,1 M LiCl. Однако при более высоких концентрациях KF выше, а адсорбция LiCl. В этой области емкость также сильно изменяется в концентрации в растворах KF в отличие от растворов спиртов. гда, согласно данным Минца и Яковлева, ион K<sup>+</sup> адсорбируется, моу, специфически адсорбируется и из этанола, и из метилового (но см. результаты Грама для KF в метаноле [23]). У адгезии ной особенностью кривых на рис. 8 является действительное отсутствие концентрационной зависимости на анодной и катодной распростирается также на кривые в метаноле, что может в работе [44]. Из результатов электрокапиллярных измерений несомненно, следует, что ион Cl<sup>-</sup> специфически адсорбируется обоим растворителями; следовательно, должна иметь место адсорбция ной концентрационная зависимость. Эти результаты на основе не совпадают с более поздними измерениями тех же электролитов для растворов CsCl в метаноле, для которых найдено, что мая концентрационная зависимость.

3. Спирты, отглаголившись от метанола и этанола, сколько сообщений об измерениях с более высокими концентрациями спиртами. Гун [28] измерил пограничные напряжения максимум электрокапиллярной кривой для некоторых В ряду первичных спиртов пограничное напряжение уменьшается с 392,5 эрг/см<sup>2</sup> для метанола до 381,8 эрг/см<sup>2</sup> для n-спирта при соответствующем увеличении работы (табл. 1). Для структурных изомеров пограничное напряжение возрастает, а работа адгезии уменьшается в следующей последовательности: первичный, вторичный, третичный. Это быть обусловлено тем, что молекула, подобная третичной, занимает большую площадь на электроде, чем нобулоу, занимает единичную площадь поверхности. Поэтому, так что на единичную площадь поверхности приходится меньше молекул, взаимодействующих с электродом. электрокапиллярных измерений в растворах LiCl и n-пропанол — вода и n-бутанол — вода Оксент [54] по спирты преимущественно адсорбируются вблизи электродов электрокапиллярной кривой, в то время как при сильной поляризации имеется небольшая избыточная концентрация двойного электрического слоя. Адсорбция спирта на неза-